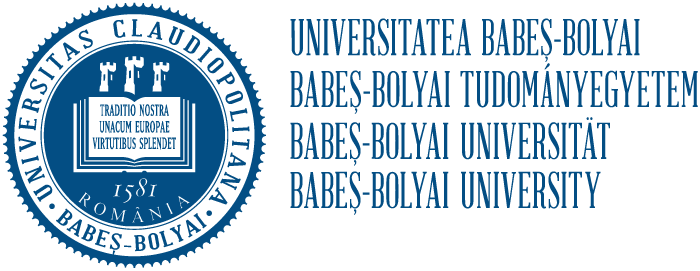
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI**  **FACULTATEA DE FIZICĂ** |  |
| **ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ**  ***PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ȘI EFECT MAGNETOCALORIC ALE UNOR COMPUȘI INTERMETALICI SELECTAȚI PE BAZĂ DE PAMÂNT RAR ȘI METAL DE TRANZIȚIE*** | | |



|  |  |
| --- | --- |
| **Rezumatul tezei de doctorat** | |
| PhD Student,  Simu V. Gabriela (căs.Souca) | Scientific Adviser,  Prof. Dr. Romulus V. Tetean |
| CLUJ-NAPOCA  -2022- | |

**Cuprinsul tezei de doctorat**

Introducere................................................................................................................................................1

**Capitolul 1. Compuși intermetalici pe bază de pământ rar si metal de tranziție 3*d***……...….........3

1.1. Definiția compușilor intermetalici........…………………………………………………………….4

1.2. Proprietățile fizice și comportamentul magnetic al compușilor intermetalici pământ rar (R) – metal de tranziție 3*d* (M) ……………………….………………………………………………................….......7

1.3. Efect magnetocaloric în compuși intermetalici..........…………………………….......………..….16

**Capitolul 2. Tehnici experimentale și de caracterizare**.......…………………..……….……….......20

2.1.Prepararea probelor………………………………………………………………........……...……20

2.1.1. Tehnica topirii în arc...…………………………………………………….…........…….......…..20

2.1.2. Tehnica topirii în inducție………………………………………………………………….........21

2.2. Caracterizare structurală…………………………………………………………..…….............…22

2.3. Spectroscopia fotoelectronilor cu raze X……………………..…………………………..………..25

2.4. Măsurători magnetice……………………………………………...……………………......….….32

2.5.Calcule de structuri de bandă………………………………………………………………..……...33

**Capitolul 3. Proprietăți structurale, magnetice și efect magnetocaloric în compușii Ce1-*x*Y*x*Fe2**...35

3.1. Analiza cristalografică a compușilor intermetalici Ce1-*x*Y*x*Fe2……………………........…........…38

3.2. Calcule de structuri de bandă…………………………………………………………........….......40

3.3. Proprietăți magnetice si efect magnetocaloric în compușii intermetalici Ce1-*x*Y*x*Fe2…...........…...42

3.4. Concluzii preliminare…………………………………………………………………..….............49

**Capitolul 4. Structura electronică, proprietăți magnetice și efect magnetocaloric asupra compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2** ......………………………………….....………………....….51

4.1. Analiza cristalografică a compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2 ……....…….....………....………51

4.2. Structura electronică a compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2…………………..……………...…54

4.3. Proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compușii intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2.........…...…61

4.4. Concluzii preliminare...……………………….………………………………………......……….67

**Capitolul 5. Structura electronică și comportamentul magnetic al compușilor intermetalici GdCo2--A*x***…........……………………………………………………………………...…............…….69

5.1. Analiza cristalografică a compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x* .......……......……...………………70

5.2. Calcule de structuri de benzi în compușii intermetalici GdCo1.8A0.2...………....…...……....……..72

5.3. Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x* ……………………......…………..…...…77

5.3.1 Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo2-xNix…………….........……....………...……79

5.3.2 Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo2-xMnx…..………………………..........…...…83

5.3.3 Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo1.8Cu0.2 și GdCo1.8Al0.2.……........……........…86

5.4. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x*..........................………………....89

5.4.1. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-xNix......….........……………...…....89

5.4.2. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-xMnx ………….........………..…....95

5.4.1.Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo1.8Cu0.2 și GdCo1.8Al0.2 ......................98

5.5. Efect magnetocaloric în compușii intermetalici GdCo2-*x*A*x* …………….....…………..………....101

5.5.1. Efect magnetocaloric în compușii intermetalici GdCo2-xNix …………………..........….…........101

5.5.2. Efect magnetocaloric în compușii intermetalici GdCo1.8Cu0.2 și GdCo1.8Al0.2…….....................104

5.6. Concluzii preliminare……………………………………………………………........…………...104

**Concluzii**……………………..………………………………………………………………......….....108

Bibliografie…………………......………………………………………………………….……...…....110

Listă cu figuri…………………………...........…………………………………………………..…......121

Listă cu tabele………………………....………………………………………………………....…......125

Listă cu publicații………………………………….....……………………………………..……….....126

Listă cu participări la conferințe și școli de vară………………………………………….…................128

***Abstract***

Compușii intermetalici pe bază de pământ rar și metal de tranziție formează o clasă foarte importantă de materiale, care au câștigat un interes major în domeniul cercetării datorită aplicațiilor lor practice în industrie și a importanței remarcabile în viața noastră de zi cu zi. În această lucrare am reușit să evidențiem unele proprietăți fizice ale compușilor intermetalici de tip RM2, și anume, Ce1-*x*Y*x*Fe2, Gd1-*x*Ce*x*Co2, GdCo2-xAx (*A*=Ni, Cu, Al and Mn), în plus față de cercetările existente pe această clasă de compuși. Concentrația de dopant a fost aleasă pentru a regla temperatura de tranziție magnetică cât mai aproape de temperatura camerei. Pentru a avea o viziune profundă asupra proprietăților fizice ale metalului de tranziție, au fost combinate diferite analize: măsurători magnetice, difracție de raze X (XRD), spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS) și calcule de structure de benzi. A fost efectuată o evaluare completă a proprietăților magnetocalorice pentru a verifica posibilitatea utilizării sistemelor investigate în domeniul refrigerării magnetice. Parametrii puterea de răcire relativă, RCP(S), puterea de răcire relativă normalizată la câmpul magnetic aplicat, RCP(∆S)/∆B și variația entropiei magnetice medii cu temperature, TEC arată că acești compuși ar putea fi candidați promițători pentru aplicații în domeniul refrigerării magnetice.

***Cuvinte cheie***: structură electronică, valență intermediară, proprietăți magnetice, efect magnetocaloric, calcule structuri de benzi

# Introducere

În ultimele decenii, materialele magnetice ar putea fi etichetate drept un element fundamental pe care se bazează tehnologia modernă. Materialele magnetice sunt componente ale unui număr mare de dispozitive electromecanice și electronice. De exemplu, în ultimii ani, în majoritatea cazurilor, miezul electromagnetic clasic din motoare a fost înlocuit cu magneți permanenți puternici. Progresele semnificative realizate în domenii precum tehnologia informației, telecomunicațiile sau progresele în tehnologia de uz casnic sunt atribuite în mare măsură dezvoltării materialelor magnetice avansate. Un număr mare de materiale magnetice sunt folosite ca componente în frigiderele magnetice, înlocuind ciclurile convenționale de vapori-gaz cu cicluri de refrigerare magnetică.

Scopul acestei teze de doctorat este de a îmbunătăți lista de materiale magnetice care pot fi utilizate ca frigidere magnetice și, în plus, de a aduce informații suplimentare despre proprietățile structurale, electronice și magnetice ale materialelor prezentate, care pot fi utilizate pentru cercetările viitoare. Teza în sine este structurată pe șase capitole.

***Primul capitol*** conține câteva considerații teoretice referitoare la compușii intermetalici pământuri rare – metal de tranziție și o scurtă descriere a efectului magnetocaloric în compușii intermetalici.

În ***al doilea capitol*** sunt prezentate tehnicile experimentale utilizate pentru obținerea materialelor magnetice, pentru a realiza caracterizarea structurală și pentru a investiga structura electronică, proprietățile magnetice și efectul magnetocaloric.

***Al treilea capitol*** oferă informații suplimentare despre proprietățile magnetice și electronice în Ce1-xYxFe2 (x = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25), precum și o evaluare completă a efectului magnetocaloric în jurul temperaturii camerei.

***Capitolul*** ***patru*** conține analize detaliate ale proprietăților magnetice și ale efectului magnetocaloric pentru compușii intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2 (*x* = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,75, 0,8 și 0,9).

***Capitolul cinci*** prezintă un studiu detaliat corelat al proprietăților structurale, electronice și magnetice ale compușilor intermetalici în fază GdCo2-xAx Laves (A = Ni, Mn, Cu și Al). Având în vedere potențialele aplicații în refrigerarea magnetică, a fost realizată o evaluare completă a proprietăților magnetocalorice pentru compușii cu substituție A = Ni, Cu și Al.

***Concluziile*** generale sunt prezentate la finalul tezei de doctorat.

# Capitolul 1

# Compuși intermetalici pe bază de pământ rar și metal de tranziție 3d

Compușii intermetalici pe baza de pământ rar și metal de tranzitie 3*d* formează o clasă foarte importantă de materiale, care au câștigat un interes major în domeniul cercetării datorită aplicațiilor lor practice în industrie și a importanței remarcabile în viața noastră de zi cu zi. Numărul acestor compuși este uriaș, ținând cont de faptul că un element de pământ rar și un element 3d pot forma mai mult de zece compuși intermetalici diferiți, cu aranjament structural și proprietăți fizice diferite.

Structura cristalografică și compoziția chimică a compușilor intermetalici R-M stabilesc unele dintre proprietățile magnetice intrinseci ale acestora, cum ar fi magnetizarea de saturație, temperatura Curie și anizotropia magnetocristalină. Microstructura compușilor intermetalici R-M determină proprietățile lor magnetice extrinseci, cum ar fi coercitatea și magnetizarea remanentă. În total, proprietățile magnetice induc aplicațiile compușilor intermetalici R-M. Câțiva membri din această clasă de compuși au fost clasificați ca intermetalici duri, caracterizați printr-o histerezis mare utilizată ca materii prime pentru magnetii permanenți de o calitate excepțională. Intermetalicele semi-dure sunt folosite pentru înregistrarea magnetică de înaltă densitate, iar cele moi cu o buclă mică de histerezis sunt folosite la mașinile electromagnetice [1]. Mai mult, s-a descoperit că compușii cuplu au proprietăți remarcabile în ceea ce privește absorbția reversibilă a hidrogenului gazos la temperatura camerei și la presiunea aproape atmosferică. Au fost atinse densități absorbite de aproximativ două ori mai mari decât densitatea hidrogenului lichid.

Tehnologia de refrigerare magnetică, care se bazează pe efectul magnetocaloric al compușilor magnetici, a fost considerată una dintre cele mai încurajatoare metode posibile pentru tehnologia noastră actuală de compresie/expansiune a gazului bine utilizată, fiind o alternativă prietenoasă cu mediul cu eficiență energetică ridicată. Prin urmare, efectul magnetocaloric al unei clase mari de compuși intermetalici R-M a fost studiat intens în jurul temperaturii lor Curie [2-4].

# Capitolul 2

# Tehnici experimentale si de caracterizare

## Prepararea probelor

Formarea compușilor intermetalici este condiționată de punctele de topire și de unirea directă a elementelor constitutive care necesită o temperatură între 200 ºC și 3000 ºC [5]. Proprietățile diferite ale elementelor de combinare și gama lor diferită de solubilitate solidă este o dificultate adesea întâlnită în prepararea anumitor compuși intermetalici în regiunea monofazată. Datorită reactivității ridicate a majorității metalelor la temperatură ridicată, prepararea unui compus intermetalic este cel mai bine privită ca o reacție multicomponentă care este probabil să implice materialele recipientului și atmosfera în contact cu elementele.

2.1.1. Metoda topirii in arc electric

O tehnică utilizată pe scară largă în laboratoarele de cercetare pentru prepararea intermetalicilor care poate atinge cu ușurință o temperatură de până la 3000ºC este metoda de topire cu arc. Cuptorul de topire cu arc de la Universitatea Babes Bolyai, Institutul Ioan Ursu este conectat la o sursa de curent continuu care furnizeaza 80V si curenti cu intensitati de pana la 100A. Catodul este un electrod de tungsten conectat la sursa de alimentare, iar anodul este inima cuptorului de cupru răcit cu apă. Arcul este produs de un flux de electroni emis de catod și atrași prin plasmă de gaz ionizat către anod, unde elementele de pornire de înaltă puritate sunt plasate în câteva adâncituri mici. Vatra este izolata din exterior printr-o sticla termorezistenta cu garnituri de cauciuc la ambele capete. În timpul topirii, întregul sistem este răcit în mod constant prin circuitul de apă și utilizează atmosferă de argon la presiune redusă (20 până la 40 cm Hg). Pentru a asigura o atmosferă de argon pur, camera este curățată de mai multe ori prin spălare cu gaz argon. Primul pas înainte de a începe topirea constituenților este examinarea atmosferei prin topirea unei bile de titan situată în interiorul cuptorului.

2.1.2. Metoda topirii prin inductie electromagnetica

O altă tehnică de laborator binecunoscută a fost folosită în vederea preparării compuşilor intermetalici prezentaţi în această lucrare şi anume topirea prin inducţie. Încălzirea cuptorului este produsă și controlată prin aplicarea unui câmp electromagnetic de înaltă frecvență. Elementele de pornire sunt plasate într-un creuzet de cupru răcit cu apă format din elemente independente, astfel liniile câmpului magnetic nu vor fi apropiate și disiparea energiei în interiorul cuptorului este redusă. Forța electrică rezultată generată de bobine este opusă gravitației, prin urmare topitul levitează în mijlocul cuptorului, prin urmare, rotirea probei după fiecare topire, pentru obținerea probei omogene, devine mai ușoară. Întreaga instalație este conectată la o intrare de gaz și vid, permițând un proces de topire în atmosferă de argon de înaltă puritate.

## 2.2. Caracterizarea structurala

## Caracterizarea structurală a compușilor a fost realizată prin metoda difracției cu raze X pe pulbere. În cazul nostru, a fost utilizat un difractometru cu pulbere Bruker AXS D8 Advance cu radiație Cu Kα pentru achiziția datelor la temperatura camerei. Întreaga configurație este conectată la un computer, care prin intermediul software-ului, permite utilizatorului să achiziționeze și să analizeze date. Rafinamentul Rietveld poate fi folosit pentru analiza calitativă a modelelor XRD [6].

## 2.3. Spectroscopie XPS

Spectroscopia fotoelectronului cu raze X (XPS) este una dintre cele mai utilizate metode pentru explorarea structurii electronice a atomilor, moleculelor și materiei condensate [7, 8]. Energia radiației X de intrare este hν > 1000 eV și Ekin explorat prin tehnici XPS este pentru fotoelectronii emiși de la nivelurile interioare ale unui solid sau din banda ocupată cea mai exterioară.

Investigațiile XPS au fost efectuate la Universitatea Osnabrück folosind un spectrometru disponibil comercial PHI Model 5600 Multi-Technique System produs de Perkin Elmer Corporation. Pentru a evita contaminarea suprafeței, probele în vrac au fost zdrobite in situ în camera de preparare în condiții de vid înalt (de obicei în jur de 7x10−8torr), înainte de a fi transferate în camera principală unde au fost efectuate măsurătorile. Anodul de raze X Al a fost utilizat pentru toate măsurătorile cu radiație monocromatică. Energia caracteristică și semilățimile pentru radiația Al Kα sunt: ​​1486,6 eV și 0,3 eV. Electronii fotoemiși au fost filtrați în funcție de energia lor folosind un condensator emisferic de 11 inchi. Pentru detectarea fotoelectronilor a fost folosit un detector multicanal cu plăci cu 16 canale. Toate componentele camerei principale sunt menținute sub UHV în timpul măsurătorilor prin utilizarea unei combinații de pompe de vid adecvate: pompe turbomoleculare, pulverizare și sublimare. Pentru a evita contaminarea suprafeței în timpul experimentelor, în camera principală a fost păstrată o presiune de bază de aproximativ 10-10 torr în timpul înregistrării spectrelor XPS prezentate în această lucrare.

## 2.4. Masuratori magnetice

Cel mai frecvent utilizat tip de magnetometru este Vibrating Sample Magnetometer (VSM). VSM înregistrează momentul magnetic al materialelor investigate în funcție de câmpul magnetic (până la 12T) și temperatură (1,4 K – 650 K). Principiul de funcționare se bazează pe legea lui Faraday care afirmă că un câmp electromagnetic va fi generat într-o bobină atunci când există o schimbare a fluxului care leagă bobina. Proba de studiat este plasată în câmpul magnetic constant, furnizat de electromagnetul, care va magnetiza proba. Prin urmare, magnetizarea probei crește cu puterea câmpului magnetic constant. Proba este atașată la capătul unei tije nemagnetice, celălalt capăt al căruia este fixat de un vibrator mecanic. Tija de probă poate fi rotită pentru a obține orientarea dorită a probei la câmpul magnetic constant. Câmpul magnetic oscilant al probei în mișcare induce un câmp electromagnetic alternativ în bobinele de detecție, a cărui magnitudine este proporțională cu momentul magnetic al probei. Câmpul electromagnetic alternant mic este amplificat, de obicei cu un amplificator de blocare care este sensibil doar la semnalele la frecvența de vibrație [9]. Aranjamentul bobinei de detecție implică perechi echilibrate de bobine care anulează semnalele din cauza variației câmpului aplicat. Aparatul este calibrat cu un eșantion de moment magnetic cunoscut, care trebuie să aibă aceeași dimensiune și formă ca eșantionul de măsurat și, de asemenea, trebuie să aibă o permeabilitate similară [9].

## 2.5. Calcule de structura de banda

Aproximarea densității locale (LDA) a fost propusă pentru prima dată de Kohn și Sham în 1965 și de atunci este utilizată pentru aproximarea energiei de corelație de schimb.

Compușii metalelor din pământuri rare se disting prin orbitali d și f bine localizați [10]. Această localizare se referă la corelații puternice la fața locului, astfel încât, dacă un electron ocupă o stare localizată într-un anumit sit, plasarea unui al doilea electron în același loc este penalizată cu o energie suplimentară, orbitali [10]. Această idee a fost inițial cristalizată la nivelul unui Hamiltonian empiric de Hubbard [11]. Abordarea fenomenologică Hubbard a fost combinată cu calcule densitate-funcționale prin completarea LDA cu un termen de repulsie la fața locului de tip Hubbard (LDA+U) [12]. Acest model produce o împărțire în sub-benzi Hubbard inferioare și superioare, unde valorile proprii sunt date de [10]:

Separarea energiei este dată de parametrul U. Determinarea parametrului Hubbard U se poate face empiric, prin potrivirea lui la date experimentale, sau prin estimarea lui din calculele LDA din energiile totale obținute prin variarea ocupării orbitalilor d sau f localizați [10]. În cadrul abordării LDA+U, termenul Hubbard este tratat la nivel de câmp mediu [10].

Metoda KKR este o metodă de împrăștiere multiplă introdusă de Korringa (1947) și Kohn și Rostoker (1954). Punctul de plecare al metodei este împărțirea sistemului în sfere și regiuni interstițiale [10]. Regiunile sferice se numesc de obicei sfere de brioșe-staniu, raza lor fiind raza de brioșe-staniu, S\_R ⃗ [10]. Se presupune că potențialul este simetric sferic în interiorul sferelor de brioșe (aproape de miez) și plat (constant) în regiunile interstițiale.

Folosind metodele de calcul menționate mai sus, putem determina valorile energiei totale, momentele magnetice per atom, densitățile stărilor (DOS), parametrii rețelei de echilibru și diverse informații despre structura benzii pentru un anumit compus.

# Capitolul 3

# **Proprietati structurale, magnetice si efect magnetocaloric in compusii Ce1-*x*Y*x*Fe2**

Aliajele de fază Laves RFe2, RCo2 și RNi2 există pentru întreaga serie de pământuri rare. CeFe2 este deosebit de interesant datorită temperaturii sale de ordonare feromagnetice anormal de scăzute (~230 K) și magnetizării cu saturație scăzută la 4,2 K (~2,3 µB/f.u) în comparație cu alți compuși izostructurali [13-15], datorită hibridizării puternice a Stări Ce 4f cu stările de valență Fe 3d [16,17]. În studiile anterioare s-a arătat că la temperaturi scăzute CeFe2 este situat în apropierea instabilității feromagnetismului, corelația de spin antiferomagnetică având loc la temperaturi scăzute [18-21].

Multe studii au fost efectuate pe CeFe2 dopat cu pământuri rare, ca Gd, Tb, Er, Ho, arătând că momentele magnetice Ce și Fe se cuplează antiferomagnetic și temperatura Curie crește odată cu concentrația dopantului [22-25]. Datorită variației numărului de ocupare 4f, naturii stării 4f și gradului de cuplare Fe 3d – Ce 4f, o schimbare a valenței Ce a fost relevată în majoritatea sistemelor Ce1-xRxFe2 explorate. În consecință, valența Ce nu depinde de dimensiunea atomică a elementului dopant și fluctuează în funcție de concentrația elementului de pământ rar. În sistemele investigate în care elementul pământ rar este Tb sau Dy, se poate distinge o tranziție de fază metamagnetică, la concentrație moderată de Ce, dezvăluind fragilitatea feromagnetismului Ce 4f [24]. Fluctuația de valență Ce de la starea de valență mixtă la starea localizată mărește momentele atât ale ionilor Ce, cât și ale ionilor Fe și sporește gradul de cuplare Fe-Fe, ducând la creșterea temperaturii Curie [25].

Există câteva rapoarte despre proprietățile magnetocalorice ale compușilor Ce1-xRxFe2 [26-28] care arată că, cu o concentrație adecvată de dopant, efectul magnetocaloric poate fi stabilit în jurul temperaturii camerei, cu modificări mari de entropie magnetică de aproximativ 17 Jkg-1K-1 la 303. K pentru Ce0.9Dy0.1Fe2 [27].

Rezultatele raportate anterior ale măsurătorilor magnetice pe Ce1-xYxFe2 au evidențiat o dependență aproximativ liniară a temperaturii Curie cu concentrație de la 237 K pentru CeFe2 la 532 K pentru YFe2 [29] și o schimbare treptată a valenței Ce, fără a atinge starea Ce3+ pură, în timp ce momentul Fe se presupune a fi independent de substituția Y [30]. Cercetările actuale oferă informații suplimentare despre proprietățile magnetice și momentele magnetice în Ce1-xYxFe2 cu x = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25.

## 3.1. Analiza cristalografica a compusilor intermetalici Ce1-*x*Y*x*Fe2

Probele de Ce1-*x*Y*x*Fe2 investigate cu *x* = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 au fost preparate în atmosferă de argon purificată folosind tehnica de topire cu arc și tratate termic în vid la 800 °C timp de 5 zile și răcite lent la temperatura camerei. Structura cristalina a compușilor Ce1-xYxFe2 a fost verificată utilizând măsurători de difracție cu raze X pe pulbere la temperatura camerei. Modelele înregistrate împreună cu profilele calculate, folosind rafinamentele Rietveld rulate de programul FULLPROF [31] sunt prezentate în **Figura 3.1**. Modelele XRD subliniază faptul că probele Ce1-xYxFe2 preparate sunt monofazice și au o structură cubică de tip Laves (C15) cu grupa spațială Fd ̅3m, specifică fazei CeFe2, unde atomii Ce/Y ocupă pozitiile 8a și atomii Fe ocupă pozitiile 16d . Metoda Rietveld pentru modelele XRD înregistrate a fost utilizată pentru a calcula parametrii rețelei. Parametrii rețelei obținuți pentru probele Ce1-xYxFe2 arată o creștere aproape liniară cu conținutul de ytriu, așa cum este reprezentat în **Figura 3.2**.

|  |  |
| --- | --- |
| A picture containing text, device  Description automatically generated | Chart, scatter chart  Description automatically generated |
| Figura 3.1. Modele XRD ale probelor Ce1-xYxFe2, împreună cu profilele calculate folosind metoda Rietveld și curbele de diferență [32]. | Figura 3.2. Dependența de concentrație a parametrului rețelei pentru compușii Ce1-xYxFe2 [32]. |

## 3.2. Calcule de structura de bandă

Calculele structurii de banda electronice ale stării fundamentale ale compușilor Ce1-xYxFe2 cu grup spațial Fd ̅3m au fost efectuate prin utilizarea metodei Tight-Binding Linear Muffin-Tin oObital (TB-LMTO) în aproximatia sferica a atomului (ASA) [33,34]. Toate calculele au fost efectuate în limita scalar-relativistă, adică fără cuplarea spin-orbita. Parametrizarea Vosko-Wilk-Nusair a fost folosită pentru energia de corelație de schimb [35] în cadrul aproximării locale a densității spinului (LSDA). Baza valenței este formată din orbitali de tip s-, p-, d- și f-. Razele sferei atomice utilizate în calcule au fost alese astfel încât suprapunerea să rămână în limita admisibilă ASA. Metoda tetraedrului a fost folosită pentru a calcula densitățile parțiale ale stărilor [36]. Calculele au fost efectuate pentru 549 k-puncte în zona ireductibilă a zonei Brillouin (IBZ) corespunzătoare la 9216 k-puncte în întreaga zonă Brillouin (BZ). Energiile totale au fost calculate cu o precizie de 10-2 meV. Starea fundamentală a fost obținută prin reducerea la minimum a energiei totale în raport cu volumul unitar al celulei.

Pe baza parametrilor de rețea determinați experimental, au fost calculate structurile de bandă ale compușilor Ce1-xYxFe2 (**Figura 3.3**). Efectul substituției Y pentru Ce este scăderea densităților de stare în apropierea nivelului Fermi pentru ambele orientări de spin, așa cum era de așteptat având în vedere creșterea treptată a parametrului rețelei și hibridizarea Ce 4*f* -Fe 3*d*. Momentele de fier calculate pentru compușii Ce1-xYxFe2 arată o creștere la aproximativ 1,78 µB/atom pentru *x* = 0.5 și rămân peste 1.7 µB/atom cu creșterea conținutului de Y, aproape de valorile găsite în majoritatea compușilor RFe2 [37]. Momentele magnetice calculate pentru atomii Ce și Y de pe pozitiile 8a sunt negative, indicând o cuplare antiferomagnetică la momentele magnetice Fe de pe pozitiile 16d și arată o dependență foarte mică de concentrația Y (**Figura 3.4**). Valorile obținute pentru momentul magnetic la locul Y sunt în jur de -0,4 µB/atom pentru toate concentrațiile, în concordanță cu rezultatele raportate pentru compușii Y-Fe [38].

|  |  |
| --- | --- |
| Diagram  Description automatically generated | Chart, scatter chart  Description automatically generated |
| Figura 3.3. Densitatea de stări parțială și totală pentru CeFe2 și Ce0.75Y0.25Fe2 [32]. | Figura 3.4. Dependența de concentrație a momentelor magnetice calculate Ce1-xYxFe2 [32] |

### **3.3. Magnetic properties and magnetocaloric effect of Ce1-*x*Y*x*Fe2 intemetallic compounds**

Pentru a stabili efectul substituției cu Y, dependențele de temperatură ale magnetizării în modurile Zero Field Cooled (ZFC) - Field Cooled (FC) au fost înregistrate sub un câmp magnetic mic de 0.05 T, **Figura 3.5**. Magnetizarea crește odată cu concentrația de dopant cu o tendință aproape liniară în zona ordonată magnetic și are o tranziție bruscă la starea paramagnetică la temperatura Curie. Pentru a determina temperaturile de tranziție de la starea ordonată magnetică la starea paramagnetică, a fost calculată prima derivată a magnetizării în funcție de temperatură pentru toate probele. Temperaturile de tranziție sunt egale cu valoarea minimă a δM/δT (**Figura 3.6**).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 3.5. Variatia magnetzării, măsurată în modul ZFC (simboluri goale) și FC (simboluri pline) în câmpul aplicat de 0.05 T pentru Ce1-xYxFe2 | Figura 3.6. Derivata magnetizării în funcție de temperatură pentru compușii Ce1-xYxFe2 |

S-a observat o creștere aproape liniară a temperaturilor Curie obținute pe măsură ce concentrația de Y crește, de la 247 K pentru *x* = 0,1 la 330 K pentru *x* = 0,25. Înlocuirea Ce cu Y modifică hibridizarea dintre stările Ce 4*f* și Fe 3*d* ceea ce crește interacțiunea de schimb direct Fe-Fe, permițând creșterea Tc peste temperatura camerei.

Probele au fost supuse unui câmp magnetic ridicat, de până la 12 T, pentru a înregistra izotermele de magnetizare într-un interval larg de temperatură, 4K – 350 K. La T = 4K compușii Ce1-xYxFe2 au aceleași comportamente, saturația fiind deja atinsă. într-un câmp magnetic aplicat de 1 T, **Figura 3.7**. Se poate observa o tendință de creștere a magnetizării de saturație odată cu creșterea concentrației de ytriu, care este o caracteristică a materialelor ordonate ferimagnetic.

Magnetizarea spontană, Ms, pentru toate probele investigate a fost determinată din izotermele de magnetizare măsurate utilizând abordarea legii saturației. **Figura 3.8.** arată dependența de temperatură a valorilor Ms calculate pentru toate probele investigate.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Chart  Description automatically generated |
| *Figura 3.7. Izotermele de magnetizare pentru compușii Ce1-xYxFe2 înregistrate în câmp magnetic extern de 4 K* | *Figura 3.8. Dependența de temperatură a magnetizării spontane pentru compușii Ce1-xYxFe2 [32].* |

Valoarea calculată a magnetizării spontane la 0 K crește odată cu scăderea conținutului de Ce de la 2.71 µB/f.u pentru *x* = 0.1 la 3.08 µB/f.u pentru *x* = 0,25, indicând o cuplare antiferomagnetică între momentele magnetice Ce și Fe. Presupunând că, pentru concentrația scăzută de Y, momentele magnetice pentru ionii Ce rămân aproximativ aceleași și au valoarea de 0.75 µB/atom, în timp ce momentul magnetic pentru ionii de Y este de aproximativ 0.4 µB/atom, momentele magnetice pentru atomii de Fe. au fost calculate ținând cont de faptul că momentele magnetice ale Fe și Ce/Y sunt orientate antiparalel. Valorile obținute arată o creștere de la 1.71 µB/f.u pentru *x* = 0.1 la aproximativ 1.87 µB/atom de Fe pentru *x* = 0.25, deoarece hibridizarea dintre stările Ce 4*f* și Fe 3*d* scade odată cu substituția de Y.

Folosind izotermele de magnetizare măsurate între 200 K și 380 K cu un pas de 5 K, modificarea entropiei magnetice a fost calculată într-un câmp magnetic extern de 2 T și 4 T (**Figura 3.9**). Curbele variției entropiei magnetice |ΔSm| afișează un maxim la o temperatură foarte apropiată de cele de tranziție. Creșterea concentrației de dopant determină scăderea valorilor |ΔSm|, în timp ce vârfurile |ΔSm| devin mai largi, o caracteristică foarte importantă pentru un bun material refrigerant. Curbele sunt distribuite aproape simetric în jurul temperaturii de tranziție, o caracteristică a materialelor care prezintă o tranziție de fază magnetică de ordinul doi [39].

|  |
| --- |
| Chart  Description automatically generated |
| Figure 3.9. Dependența temperaturii de variația entropiei magnetice pentru compușii Ce1-xYxFe2 în câmp magnetic extern de 2 T (simboluri goale) și de 4 T (simboluri pline) [32]. |

Puterea de răcire relativă (RCP) a fost calculată pentru toți compușii Ce1-xYxFe2 pentru a evalua eficiența refrigerarii magnetice. Datorită maximelor |ΔSm| înregistrate probele au valori RCP(S) considerabile, așa cum este prezentat în Tabelul 3.1, sugerând că materialele ar putea fi utilizate pentru aplicațiile de refrigerare magnetică. A fost calculat parametrul specific de putere de răcire normalizat la variația câmpului magnetic, RCP(∆S)/∆B, valorile sunt listate în Tabelul 3.1 pentru toate probele. Valorile RCP(∆S)/∆B pentru aceeași compoziție nu arată nicio schimbare semnificativă atunci când este variat câmpul magnetic aplicat. Prin urmare, compușii investigați sunt potriviți pentru aplicații tehnologice.

**Table 3.1**. Proprietățilt magnetocalorice ale compușilor Ce1-xYxFe2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| x | Tmax (K) | |ΔSm|  (J/kgK) | | δTFWHM  (K) | | RCP(S)  (J/kg) | | RCP(S)/ΔB  (J/kgT) | |
| 0-2 T | 0-4 T | 0-2 T | 0-4 T | 0-2 T | 0-4 T | 0-2 T | 0-4 T |
| 0.1 | 247 | 1.60 | 2.55 | 39 | 53 | 62.4 | 135.1 | 31.2 | 33.8 |
| 0.15 | 278 | 1.33 | 2.17 | 50 | 66 | 66.5 | 143.2 | 33.3 | 35.8 |
| 0.2 | 294 | 1.30 | 2.12 | 66 | 82 | 85.8 | 173.8 | 42.9 | 43.5 |
| 0.25 | 330 | 1.07 | 1.78 | 61 | 78 | 65.3 | 138.8 | 32.7 | 34.7 |

# Capitolul 4

# Structura electronică, proprietăți magnetice și efect magnetocaloric în compușii intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2

Prezentul capitol oferă informații suplimentare față de studiile anterioare [40-42] privind compușii GdCo2 pseudobinari și conține analize detaliate ale proprietăților magnetice și efectului magnetocaloric pentru compușii intermetalici Gd1-xCexCo2.

### **4.1. Analiza cristalografică a compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2**

Compușii Gd1-*x*Ce*x*Co2 cu *x* = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8 și 0.9 au fost obținuti prin tehnica de topire cu arc. Pentru a compensa pierderile de pământuri rar în timpul topirii a fost adăugat un mic exces de 2% pentru Gd și 1% pentru Ce. Probele obținute au fost supuse unui tratament termic în tub de cuarț în vid, la 850 ºC timp de 7 zile și răcite lent la temperatura camerei.

Structura compușilor a fost verificată prin măsurători de difracție de raze X pe probe măcinate, la temperatura camerei (**Figura 4.1**). Toate probele sunt monofazice, cu structura cubică de tip MgCu2 - Laves, ca și pentru GdCo2 și CeCo2.

|  |
| --- |
|  |
| *Figura 4.1. Înregistrările XRD pentru probele Gd1-xCexCo2 (simbolurile goale)* *împreuna cu profilele calculate prin metoda Rietveld și diferentele dintre cele două (linii solide)* |



Valoarea parametrului de rețea rafinat scade pe măsură ce conținutul de Ce crește, așa cum era de așteptat, luând în considerare parametrii de rețea pentru GdCo2 (7.247 Å) și CeCo2 (7.162 Å) [43, 44]. Distanțele dintre atomii de Co din toți compușii investigați sunt cuprinse între 2.53 Å și 2.56 Å (Figura 4.2), apropiate de cele din metalul Co pur și anume 2.50-2.51 Å [45]. Volumul celulei unitare calculat folosind parametrii rețelei obținuți din analiza Rietveld arată o scădere aproape liniară cu conținutul de Ce, așa cum este reprezentat în **Figura 4.2**.

Figura 4.2. Dependenta volumului celulei unitate de concentratia de Ce pentru Gd1-xCexCo2

### **4.2. Structura electronică a compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2**

Fotoemisia stărilor Ce 3*d* și 4*d* oferă informații despre starea de valență a atomilor de Ce. În **Figura 4.3** sunt reprezentate spectrele nivelului de bază Ce 3*d* a compușilor Gd1-*x*Ce*x*Co2 investigați cu *x* = 0,4, 0,6, 0,75 și 0,9 care constau din doi multipleți corespunzători golurilor din nivele de bază 3d5/2 și 3d3/2 divizate pe orbită. Diviziunea spin-orbită este de aproximativ 18.4 eV, pentru toate probele investigate.

|  |  |
| --- | --- |
| Diagram, histogram  Description automatically generated | *Figura 4.3. spectrul XPS al nivelului Ce 3d ai compușilor Gd1-xCexCo2 (cercurile goale corespund spectrului experimental iar liniile continue corespund modelului dupa extragerea fondului) [46].* |

Efectele multiplet datorate cuplării golului 3*d* cu învelișul deschis 4*f* sunt vizibile atât în vârfurile 3*d*5/2, cât și în 3*d*3/2, fiecare componentă spin-orbita fiind suprapunerea vârfurilor despicării spin-orbita corespunzătoare celor două configurații inițiale Ce3+ și Ce4+. Analiza formei liniei arată că Ce 3d XPS constă din șase vârfuri corespunzătoare perechilor de dublete spin-orbită atribuite pe baza configurațiilor f0, f1 și f2 [47-49]. Estimativ, 914.7±0,1 eV este cel mai mare vârf de energie de legătură care este rezultatul stării finale 3*d*94*f*0, fiind dovada valenței intermediare a Ce în sistemul Gd1-*x*Ce*x*Co2. Cele mai intense componente care provin de la Ce3+ sunt etichetate ca f1, în timp ce componentele aflate la energie mai mică marcate ca f2 apar datorită interacțiunii Coulomb puternice dintre golul 3*d* și electronii aflați în apropierea nivelului Fermi. Aceste componente de stare finală 3*d*94*f*2 provin din ecranarea golului de bază de către electronii 4*f*, posibil datorită hibridizării învelișului Ce 4*f* cu stările benzii de conducție. Mărimea configurațiilor f0, f1 și f2 sunt de aproximativ 7±1 %, 59±1 % și 34±1% în toate probele Gd1-*x*Ce*x*Co2 investigate, apropiate de valorile raportate pentru CeCo2 și CeCo5 [49, 50].

Spectrele XPS ale nivelurilor de bază Ce 4*d* în compușii Gd1-*x*Ce*x*Co2, prezentate în **Figura 4.4**, reflectă starea de valență mixtă a Ce. Spectrele Ce 4*d* evidențiază multipleții care apar din interacțiunea golului 4*d* cu electronii 4*f* din regiunea energetică între 105 și 116 eV. În regiunea cu energie inferioară, între 100 și 110 eV, vârfurile corespunzătoare Ce trivalent sunt suprapuse vârfurilor de Co 3*s*, în timp ce vârfurile la energii de legătură mai mari, situate la aproximativ 119 eV și 122,5 eV, corespund fracției Ce tetravalent din compus. Despicările spin-orbita pentru Ce4+ sunt în jur de 3.4±0,1 eV în toate probele investigate, în bună concordanță cu valorile măsurate în alți compuși de valență mixte, cum ar fi CeNi2, CeNi5, CeF4, Ce2Co15Mn3, CeCo7Mn5 și CeCo8Mn4 [50 - 53].

|  |  |
| --- | --- |
| Chart, histogram  Description automatically generated | Chart, histogram  Description automatically generated |
| Figura 4.4. Spectrele XPS ale Ce 4d și Co 3s din compușii Gd1-xCexCo2 [46]. | Figura 4.5. Spectrele XPS ale Ce 4d și Co 3s în compusul Gd0.4Ce0.6Co2 [46]. |

Interacțiunea de schimb *Jdc* dintre spin s al golului de bază și spinul electronului 3*d* S dă naștere unui satelit în zona de energie mare al spectrului Co 3*s* [8]. Despicarea energetică corespunzătoare schimbului este proporțională cu momentul local Co, prin urmare despicarea între vârfurile corespunzătoare stării finale de spin înalt și starea finală de spin scăzut oferă informații valoroase despre momentul de spin [54, 55]. Spectrele XPS pentru compușii Gd1-xCexCo2 din regiunea energetică cuprinsă între 95 eV și 130 eV au fost ajustate după scăderea fundalului cu mai multe componente, primele două corespunzând vârfurilor Co 3*s*, iar vârfurile la energie de legătură mai mare reprezentând vârfurile multipletului Ce 4*d* , așa cum este prezentat în **Figura 4.5** pentru Gd0.4Ce0.6Co2. Pentru toate probele investigate s-a găsit o despicare energetică corespunzătoare schimbului de aproximativ 4 eV între starea finală de spin mare și starea finală de spin scăzut a nivelului de bază Co 3*s*, ceea ce este o dovadă directă a momentelor magnetice locale pe site-urile Co. Această valoare este puțin mai mică decât 4.5 eV, găsită în metalul Co pur [55].

Spectrele Co 2*p* XPS pentru compușii Gd1-*x*Ce*x*Co2 investigați sunt prezentate în **Figura 4.6.** Energia de legătură a nivelelor de bază de Co 2*p*1/2 și 2*p*3/2 din toate probele investigate este de aproximativ 778.2 eV și, respectiv, 793.2 eV. Nu se observă o schimbare semnificativă, ceea ce indică faptul că transferul de sarcină poate fi neglijat în acest sistem.

Spectrele benzii de valență XPS ale compușilor Gd1-*x*Ce*x*Co2 prezentate în **Figura 4.7** sunt în principal rezultatul suprapunerii stărilor Co3*d*, Ce5*d* și Ce4*f* sub 4 eV. Pentru toate probele, banda de valență este dominată de stările Co 3*d*, centrate la aproximativ 1.5 eV, o valoare apropiată de cea observată în Co metalul pur (vezi insertul din **Figura 4.8**). Contribuția atomilor de Ce, deși mică, poate fi observată pentru probele cu conținut mai mare de Ce. Aproape de nivelul Fermi, intensitatea spectrelor benzii de valență XPS crește odată cu conținutul de Ce datorită contribuției la starea finală Ce 4*f*1, în timp ce caracteristica situată la aproximativ 2 eV este atribuită configurației stării finale 4*f*0 [56]. Pentru Ce, compușii cu valență mixtă au arătat că starea 4*f* nu este cu mult sub nivelul Fermi și ambele stări Ce 5*d* și 4*f* hibridizează cu stările Co 3*d* [50,51,56]. Prin urmare, se aștepta ca banda de valență a compușilor Gd1-xCexCo2 să fie influențată de aceleași hibridizări 3*d*-5*d* și 3*d*-4*f*. Caracteristica spectrală situată la aproximativ 8 eV este contribuția nivelului central Gd 4f și scade în intensitate odată cu creșterea concentrației de Ce.

|  |  |
| --- | --- |
| Chart  Description automatically generated | Chart, histogram  Description automatically generated |
| Figura 4.6. Spectrul XPS Co 2p pentru compușii Gd1-xCexCo2 [46] | Figura 4.7. Banda de valență pentru compușii Gd1-xCexCo2 |

### **4.3. Propritățile magnetice si efect magnetocaloric al compușilor intermetalici Gd1-*x*Ce*x*Co2**

Măsurătorile Zero Field Cooled (ZFC) – Field Cooled (FC) sub un câmp magnetic aplicat mic de 0.05 T arată o despicare la temperaturi scăzute pentru probele investigate, **Figura 4.8**. Temperatura de bifurcație crește odată cu conținutul de Ce, ceea ce ar putea fi legat de mărimea anizotropiei magnetocristaline în funcție de compoziție.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 4.8. ZFCFC pentru Gd1-xCexCo2 for x= 0.2, 0.4 |

Derivatele de ordinul întâi ale magnetizării în funcție de temperatură au fost calculate pentru a obține temperatura Curie pentru toți compușii, Tabelul 4.1. Se poate observa că pentru probele cu un conținut mic de Ce (*x* = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 și 0.3) temperatura Curie rămâne aproape neschimbată, în jur de 360 K, datorită interacțiunii puternice și dominante 3*d*-3*d*. Odată cu creșterea conținutului de Ce (*x* = 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8), distanța atomilor Co – Co crește, deci are loc o ușoară scădere a temperaturii Curie, de la 349 K la 275 K. În plus, dacă conținutul de Ceriu este crescut, pentru *x* = 0.9, temperatura Curie scade brusc la 87 K. Înlocuirea lui Gd cu Ce modifică contribuțiile asociate cu hibridizarea orbitalilor 5*d* ai Gd și a orbitalilor 3*d* ai Co, ceea ce duce la o reducere a Tc. Din izotermele de magnetizare înregistrate la 4.5 K în câmpurile magnetice aplicate până la 12 T rezultă un comportament similar pentru compușii Gd1-*x*Ce*x*Co2, saturația fiind deja atinsă într-un câmp magnetic aplicat de 1 T, Figura 4.9. Mărimea magnetizării de saturație scade odată cu creșterea conținutului de Ce, de la o valoare de aproximativ 4.12 µB/f.u pentru *x* = 0.2 la 1.03 µB/f.u pentru *x* = 0.8. Această tendință este tipică pentru ordinea ferimagnetică, cuplarea magnetică dintre momentul Gd și momentul Co este orientată antiparalel.

|  |  |
| --- | --- |
| Chart, line chart  Description automatically generated | Chart, scatter chart  Description automatically generated |
| Figura 4.9. Izotermele de magnetizare Gd1-xCexCo2 la T = 4.5K, măsurate în câmp magnetic extern până 12 T | Figura 4.10. Dependența de temperatura a magnetizării la saturație pentru compușii Gd1-xCexCo2 |

Magnetizarea spontană, Ms, pentru toate probele investigate a fost determinată din izotermele de magnetizare măsurate utilizând legea aproprierii la saturație. Valoarea magnetizării spontane la 0 K este în scădere odată cu creșterea conținutului de Ce de la 4.56 µB/f.u pentru *x* = 0.1 la 1.03 µB/f.u pentru *x* = 0.8, așa cum este prezentat în Tabelul 4.1, confirmând ordinea ferimagnetică în compușii investigați. Pentru a estima momentul magnetic pentru atomii de cobalt din specimenele noastre, s-a luat în considerare o valoare de -0.75 µB/atom pentru momentul magnetic Ce [32] și o valoare de 7.2 µB/atom [57] pentru momentul magnetic al Gd. Se poate observa că valorile obţinute pentru momentul magnetic Co sunt dependente de concentraţia de ceriu, având o tendinţă de descreştere pe măsură ce concentraţia de ceriu este în creştere.

Tabelul 4.1. Valoarea temperaturii Curie, a magnetizării spontane la 0 K șia momentelor magnetice în compușii Gd1-xCexCo2

| x | TC  (K) | M0  (µB/f.u) | mGd  (µB/atom) | mCe  (µB/atom) | mCo  (µB/atom) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 0.1 | 362 | 4.56 | -7.2 | -0.75 | 0.99 |
| 0.15 | 360 | 4.30 | -7.2 | -0.75 | 0.96 |
| 0.2 | 360 | 4.14 | -7.2 | -0.75 | 0.88 |
| 0.25 | 358 | 3.97 | -7.2 | -0.75 | 0.81 |
| 0.3 | 358 | 3.88 | -7.2 | -0.75 | 0.69 |
| 0.4 | 349 | 3.72 | -7.2 | -0.75 | 0.45 |
| 0.5 | 346 | 2.69 | -7.2 | -0.75 | 0.64 |
| 0.6 | 340 | 2.19 | -7.2 | -0.75 | 0.57 |
| 0.75 | 326 | 1.43 | -7.2 | -0.75 | 0.47 |
| 0.8 | 275 | 1.03 | -7.2 | -0.75 | 0.51 |

Pe baza izotermelor de magnetizare, măsurate între 280 K și 400 K cu un pas de 5 K între izotermele de magnetizare măsurate, modificările entropiei magnetice au fost calculate pentru compusul intermetalic Gd1-*x*Ce*x*Co2 cu *x* = 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6. și 0.75. Dependența de temperatură a variației entropiei magnetice în câmpurile aplicate externe de 2 T și 4 T pentru compușii Gd1-*x*Ce*x*Co2 sunt reprezentate grafic în **Figura 4.11**.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 4.11. Variația entropiei magnetice pentru compușii Gd1-xCexCo2 | |

Valorile maxime ale variației entropiei apar aproape în jurul temperaturilor de tranziție pentru toți compușii, **Tabelul 4.2**. Tranziția de fază magnetică de ordinul doi este confirmată din nou de simetria aproximativă a variației entropiei magnetice în jurul temperaturii Curie. Variația entropiei magnetice scade odată cu creșterea conținutului de ceriu, de la 6.92 J/KgK pentru *x* = 0.2 la 0.66 J/KgK pentru *x* = 0.75 în câmpul magnetic aplicat de 4 T. Vârful de pe curba ΔS*M*(T) în acești compuși este larg, lărgimea la semiînălțime crește odată cu concentrația de ceriu, având o valoare maximă de 42 K pentru x = 0,75. Prin urmare, puterea relativă de răcire RCP(S) care este calculată ca produs între ΔSM și δTFWHM are valori mici, dar deloc neglijabile, ceea ce înseamnă că compușii investigați prezintă un efect magnetocaloric moderat. De asemenea, a fost calculată puterea de răcire normalizată la câmpul magnetic aplicat, evidențiind mici diferențe cu modificarea câmpului magnetic aplicat și, prin urmare, confirmând aplicabilitatea acestor compuși în domeniul tehnologic.

Tabelul 4.2. Valoarea maximă a temperaturii, valoarea maximă a modificării entropiei magnetice, parametrul de putere de răcire relativă calculată și puterea de răcire normalizată la câmpul magnetic aplicat pentru compușii intermetalici Gd1-xCexCo2 în câmp magnetic aplicat de 4T

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| x | Tmax  (K) | |ΔSM|  (J/KgK) | | δTFWHM  (K) | | RCP(S)  (J/kg) | | RCP(S)/ΔB  (J/kgT) | |
| 0.2 | 344 |  | 6.92 |  | 17 |  | 117.64 |  | 29.41 |
| 0.25 | 345 |  | 6.53 |  | 19 |  | 124.07 |  | 31.02 |
| 0.3 | 344 |  | 4.49 |  | 23 |  | 103.27 |  | 25.81 |
| 0.4 | 340 |  | 2.08 |  | 37 |  | 76.96 |  | 19.24 |
| 0.5 | 337 |  | 3.42 |  | 18 |  | 61.59 |  | 15.39 |
| 0.6 | 333 |  | 1.79 |  | 33 |  | 59.07 |  | 14.77 |
| 0.75 | 320 |  | 0.66 |  | 43 |  | 28.38 |  | 7.09 |

# Capitolul 5

# Structura electronică și comportamentul magnetic al compușilor intermetalici GdCo2-xAx

În acest capitol este prezentat un studiu detaliat al proprietăților structurale, electronice și magnetice ale compușilor intermetalici cu structură cubică GdCo2-xAx, unde *A* = Ni, Mn, Cu și Al. Pentru a obține o perspectivă profundă asupra proprietăților fizice ale metalului de tranziție, au fost combinate diferite metode de analiză: măsurători magnetice, spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS) și calcule ale structurii benzii. Având în vedere potențialele aplicații în refrigerarea magnetică, a fost realizată o evaluare completă a proprietăților magnetocalorice.

## 5.1. Analiza structurală a compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x*

Compușii GdCo2-*x*Ni*x* (*x* = 0.2, 0.25 și 0.3), GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 au fost preparați prin topirea elementelor de înaltă puritate (99,99%) într-un cuptor cu arc sub atmosferă de argon purificată. Omogenitatea lor a fost asigurată prin topiri repetate în aceeași atmosferă. Tehnica de topire prin inducție a fost utilizată pentru a prepara GdCo2-*x*Mn*x* cu *x* = 0,1, 0,2 și 0,3 din elemente de puritate ridicată Gd (99,9%), Co (99%) și Mn (99,99%), sub atmosferă de argon. Toate probele au fost tratate termic în vid la 850 °C timp de 7 zile și răcite lent la temperatura camerei. Difracția de raze X (XRD) a fost înregistrată la temperatura camerei pe proba de pulbere, folosind un difractometru Bruker D8 Advance AXS cu radiație Cu α.

Structura cristalină și parametrii de rețea au fost calculați prin efectuarea de rafinări Rietveld asupra datelor experimentale XRD folosind programul FullProf [31]. În toate cazurile s-a găsit o singură fază, având structura cubică de tip MgCu2. Atomii Gd ocupă locuri -43m, iar cei de Co și *A* (*A*=Ni, Mn, Cu, Al) sunt distribuiți aleatoriu în pozițiile -3m.

**Tabelul 5.1.** Parametrii de rețea pentru compușii GdCo2-xMnx

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **A** | **x** | **a[Å]** |
| Ni | 0.2 | 7.24(9) |
|  | 0.25 | 7.24(7) |
|  | 0.3 | 7.24(4) |
| Mn | 0.1 | 7.27(4) |
|  | 0.2 | 7.29(6) |
|  | 0.3 | 7.31(8) |
| Cu | 0.2 | 7.27(8) |
| Al | 0.2 | 7.31(2) |

Modificarea parametrului de rețea este aproape neglijabilă atunci când Co este înlocuit cu Ni, ceea ce este oarecum de așteptat, având în vedere valorile apropiate ale razelor atomice pentru cobalt (125 pm) și nichel (124 pm). Pentru compușii GdCo2-*x*Mn*x* constanta rețelei, calculată din rafinamentul Rietveld, crește pe măsură ce conținutul de mangan crește, așa cum era de așteptat, având în vedere raza atomică a manganului (140 pm) mai mare decât cea a cobaltului (125 pm). Parametrul de rețea al GdCo1.8Cu0.2 este mai mic decât al compusului GdCo1.8Al0.2 datorită razei atomice mai mici a Cu (128 pm) comparativ cu cea a Al (143 pm).

## 5.2. Calculele de structuri de benzi în compușii intermetalici GdCo1.8*A*0.2

FP-LAPW Wien2k pentru a descrie structura cubică a sistemului GdCo1.8*A*0.2 (C15), utilizând modelul supercelulei. Din calculele *ab-initio* putem concluziona că starea fundamentală a sistemului corespunde unei alinieri antiferomagnetice a momentelor magnetice de spin ale atomilor Gd și Co, energia totală pentru starea antiferomagnetică fiind cu aproximativ 0,11Ry mai mică decât starea feromagnetică.

Luând în considerare momentul magnetic total calculat în zona interstițială de3.80 B, momentul magnetic total pe unitatea de formulă pentru compusul GdCo1.8Ni0.2 s-a dovedit a fi de 5.52 B. Această valoare este puțin mai mare, dar în acord cu valoarea experimentală de 5.38 B (vezi **Tabelul 5.2.**).

**Tabelul 5.2.** Momentele magnetice calculate pentru compușii GdCo1.8A0.2

| Atom | Position | Spin moment (μB)  A=Ni | Spin moment (μB)  A=Mn | Spin moment  (μB)  A = Cu | Spin moment  (μB)  A = Al |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Gd1 | (1/8, 1/8,1/8) | 7.27 | 7.28 | 7.27 | 7.27 |
| Gd2 | (7/8,7/8,7/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.25 |
| Gd3 | (5/8, 5/8, 1/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.26 |
| Gd4 | (3/8,3/8,7/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.26 |
| Gd5 | (5/8,1/8,5/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.26 |
| Gd6 | (3/8,7/8,3/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.26 |
| Gd7 | (1/8,5/8,5/8) | 7.26 | 7.30 | 7.27 | 7.25 |
| Gd8 | (7/8, 3/8,3/8) | 7.27 | 7.28 | 7.27 | 7.27 |
| *A* | (1/2,1/2,1/2) | -0.29 | -2.88 | 0.02 | 0.03 |
| *A* | (1/2,3/4,3/4) | -0.29 | -2.81 | 0.03 | 0.02 |
| Co3 | (3/4,3/4,1/2) | -1.27 | -1.34 | -1.15 | -0.90 |
| Co4 | (3/4,1/2,3/4) | -1.27 | -1.34 | -1.15 | -0.90 |
| Co5 | (0,0,1/2) | -1.29 | -1.41 | -1.20 | -1.18 |
| Co6 | (0,1/4,3/4) | -1.33 | -1.40 | -1.29 | -1.18 |
| Co7 | (1/4,1/4,1/2) | -1.32 | -1.36 | -1.25 | -1.09 |
| Co8 | (1/4,0,3/4) | -1.27 | -1.34 | -1.15 | -0.90 |
| Co9 | (0,1/2,0) | -1.29 | -1.41 | -1.20 | -1.18 |
| Co10 | (0,3/4,1/4) | -1.33 | -1.40 | -1.29 | -1.18 |
| Co11 | (1/4,3/4,0) | -1.27 | -1.34 | -1.15 | -0.90 |
| Co12 | (1/4,1/2,1/4) | -1.32 | -1.36 | -1.25 | -1.09 |
| *A* | (1/2,0,0) | -0.29 | -2.88 | 0.02 | 0.03 |
| Co14 | (1/2,1/4,1/4) | -1.27 | -1.38 | -1.23 | -1.02 |
| Co15 | (3/4,1/4,0) | -1.32 | -1.36 | -1.25 | -1.09 |
| Co16 | (3/4,0,1/2) | -1.32 | -1.36 | -1.25 | -1.09 |

Momentul magnetic total obtinut pentru specimenul GdCo1.8Mn0.2 este 4.48 µB/f.u., în zona interstițială de 3.87 B , foarte aproape de valoarea de 4.51 µB/f.u.obținută din masurătorile magnetice, iar momentul magnetic mediu obținut pentru mangan este de 2.86 µB. De asemenea, rezultatele calculate și experimentale pentru momentul magnetic total pe unitatea de formulă sunt în acord foarte bun pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2, fiind 5.80 µB/f.u pentru GdCo1.8Al0.2 și 6.03 µB/f.u pentru GdCo1.8Cu0.2 (calculat) și 5.78 µB/f.u pentru GdCo1.8Al0.2 și 5.75 µB/f.u pentru GdCo1.8Cu0.2 (experimental). Ca referință, am calculat și proprietățile electronice ale compusului GdCo2, pentru care momentul magnetic total pe unitate de formulă s-a dovedit a fi mai mic (5.17 B).

Analiza structurii de benzi ne permite să aprofundăm mecanismele responsabile de momentele magnetice ale fiecărui element din compuși. În primul rând, un moment calculat mai mare a fost obținut pentru atomul de Gd în raport cu cel cunoscut deja (7 B)provenind de la hibridizarea dintre orbitalii Gd-5*d* și Co-3*d*: din analiza distributiei de sarcina extragem contribuția suplimentară de 0.26 B a orbitalului hibrid Gd -5*d* la momentul magnetic total de spin al Gd. Cuplarea dintre Gd și metalele de tranziție este, prin urmare, mediată de electronii 5d ai Gd hibridizați cu electronii 3d ai metalului de tranziție (Co, Ni). În al doilea rând, analiza densității stărilor pentru compusul GdCo1.8Ni0.2 indică principalele mecanisme responsabile de reducere a momentului magnetic de spin al Co la dopajul cu Ni. Ele sunt legate în principal de hibridizarea Co-Ni și nu doar de un efect de deplasare în jos a energiei benzii, datorită extra-electronului adus de dopajul substituțional Ni în locurile gazdă Co.

## 5.3. Spectre XPS a compușilor intermetalici GdCo2-*xAx*

Spectrele de nivel de bază XPS oferă informații importante despre structura electronică, în special în cazul ionilor metalului de tranziție 3d. Despicarea multipletului 3*s* pentru metalele de tranziție 3*d* cu un moment magnetic local permite o estimare bună a momentului local al stării fundamentale numai atunci când satelitul de transfer de sarcină în spectrele de nivel 2*p* este mic.

## *5.3.1 Spectre XPS ale compușilor intermetalici GdCo2-xNix*

Spectrele XPS Co 2p (**Figura 5.1**) sunt dominate de două caracteristici situate la 778.2 eV și 793.2 eV atribuite stărilor 2*p*3/2 și 2*p*1/2. Ambele stări sunt însoțite de linii mari de satelit la energii de legatură mai mari, ceea ce poate fi explicat prin presupunerea a mai mult de o configurație de stare finală 3dn.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 5.1. Spectrele XPS Co 2p (dreapta) și Co 3s (stânga) XPS ai compușilor GdCo2-xNix |

Spectrele nivelului de bază Co 3*s* arată o linie principală situată la aproximativ 101 eV și un satelit la o energie de legătură mai mare, datorită interacțiunii de schimb Jdc dintre spinul golului de bază s și spinul electronului 3*d* S în toți compușii investigați. [8]. Pentru a evalua energia de despicare de schimb, spectrele XPS au fost ajustate în regiunea energiei de legătură de la 90 eV la 120 eV folosind trei componente: două corespunzătoare nivelului Co 3*s*, aferente stării finale de spin mare S +1/2, respectiv stării finale de spin scăzut. S-1/2, și una pentru nivelul de bază Ni 3*s*, care este situat la aproximativ 110.7 eV. Pentru toate probele investigate am găsit o valoare a energiei caracteristică a energiei de schimb de aproximativ 3.2 eV între starea finală de spin mare și starea finală de spin scăzut a nivelului de bază Co 3*s*, mai mică decât cea găsită în metalul Co pur, și anume 4.5 eV [55]. Deoarece energia caracteristică de schimb ΔEex = Jdc(2S + 1) este proporțională cu momentul local Co [58], estimăm un moment magnetic mediu pentru ionii Co de aproximativ 1.2 µB în toți compușii GdCo2-*x*Ni*x* investigați.

Spectrele benzii de valență XPS ale compușilor GdCo2-xNix sunt prezentate în **Figura 5.2**. Centroizii de lângă nivelul Fermi, situați la 1.15 eV, sunt alocați stărilor Co 3*d*, o valoare foarte apropiată de cea observată în metalul Co. Prezența vârfurilor intense observate la 8.1 eV este contribuția stării Gd 4f.

*Figura 5.2. Spectrul XPS a benzii de valență ale compușilor GdCo2-xNix*

*5.3.2 Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo2-xMnx*

În spectrele XPS ale benzii de valență pentru compusul GdCo1.8Mn0.2, **Figura 5.3** sunt dominante stările Co 3*d* situate la aproximativ 1.1 eV. Stările Mn 3*d* sunt situate în regiunea 2.5 – 3 eV a benzii de valență. Contribuția 4*f* a Gd este localizată la 8.1 eV, așa cum s-a arătat anterior pentru compușii GdCo2-xNix.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 5.3. Banda de valență XPS a compusului GdCo1.8Mn0.2 | Figura 5.4. Spectrele XPS ale nivelelor Co3s și Mn 3s in compusul GdCo1.8Mn0.2 |

Analiza spectrelor XPS în regiunea energetică cuprinsă între 85 eV și 120 eV, prezentată în **Figura 5.4** pentru GdCo1.8Mn0.2, dezvăluie despicarea energetică a nivelurilor de bază ale Co 3*s* și ale Mn 3*s*, ceea ce este o dovadă directă. a momentelor magnetice locale pe ambele site-uri ale Co și Mn. Pentru a evalua despicarea energetică corespunzătoare schimbului în compusul GdCo1.8Mn0.2, spectrele XPS au fost ajustate după scăderea fondului. Spectrul XPS ale nivelului de bază Co 3s prezintă o despicarea energetică corespunzătoare schimbului de aproximativ 3.5 eV, mai mică decât cea găsită în metalul Co pur, și anume 4.5 eV, dar apropiată de valoarea găsită pentru compușii GdCo2-*x*Ni*x*. Spectrele XPS ale nivelului de bază Mn 3s prezintă o despicarea energetică corespunzătoare schimbului de aproximativ 2.7 eV, indicând un moment magnetic de aproximativ 2 µB/Mn, având în vedere că un moment magnetic de 4 µB/Mn produce o despicarea energetică corespunzătoare schimbului de 5.2 eV în MnNi.

## *5.3.3 Spectrele XPS ale compușilor intermetalici GdCo1.8Cu0.2 and GdCo1.8Al0.2*

Spectrele XPS ale benzii de valență pentru compușii investigați sunt prezentate în **Figura 5.14**. Picurile de intensitate ridicată situate la 8.2 eV pentru compusul GdCo1.8Al0.2 și 8.1 eV pentru GdCo1.8Cu0.2 se datorează stărilor 4*f* ale Gd. Stările 3*d* ale Cu sunt centrate la aproximativ 3.7 eV, așa cum se vede clar în spectrele compusului GdCo1.8Cu0.2. Diferența notabilă dintre cele două spectre, la energie de legătură sub 3 eV, se datorează stărilor 3s și 3p ale Al, care sunt situate aproape de nivelul Fermi.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 5.5.Spectrele XPS ale benzii de valență pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 | Figura 5.6. Spectrele XPS ale nivelului 4d ale Gd pentru GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 |

Spectrele XPS ale nivelului de bază 4*d* ale Gd în compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 sunt prezentate în **Figura 5.6**. Se observă o schimbare a poziției vârfurilor Gd 4*d* către o energie de legatură mai mare la înlocuirea Co cu Cu/Al în comparație cu compușii GdCo1.8Mn0.2 și GdCo2-*x*Ni*x* investigați anterior, care pot fi atribuite transferului de sarcină de la Gd la vecini. atomi.

Spectrele XPS ale nivelului de bază Co 3*s* pentru compușii investigați sunt foarte similare, așa cum este ilustrat în **Figura 5.7**.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 5.7. Spectrele XPS ale compușilor GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 | Figura 5.8.Spectrul XPS Co 2p XPS ale compușilor GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 |

Pentru ambele eșantioane, spectrele nivelului de bază Co 3*s* arată o energie de despicare corespunzătoare schimbului, care decurge din interacțiunile de schimb dintre golul de bază și învelișul 3*d* deschis. Stările 2*s* ale Al din GdCo1.8Al0.2 și stările 3*s* ale Cu din GdCo1.8Cu0.2 sunt situate la o energie de legătură mai mare, la 118.2 eV respectiv, 122.6 eV. După ajustarea spectrelor XPS în regiunea energiei de legătură de la 90 eV la 130 eV, valorile obținute pentru ΔEex, care sunt proporționale cu momentul local al Co, au fost utilizate pentru a estima o medie a momentului magntic de 1.3 µB pentru ionii de Co din ambii compuși GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2. Spectrele XPS Co 2*p* pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 investigați sunt prezentate în **Figura 5.18**. Spectrul XPS Co 2p atât pentru compușii GdCo1.8Al0.2 cât și pentru GdCo1.8Cu0.2 prezintă o despicare a orbitei de spin de aproximativ 15 eV. Poziția vârfurilor Co 2*p*3/2 și 2*p*1/2 în spectrele XPS ale GdCo1.8Cu0.2 este foarte apropiată de cele prezentate anterior pentru compușii GdCo1.8Mn0.2 și GdCo2-*x*Ni*x*. Trecerea la valori mai mici ale energiei de legătură ale spectrelor de bază ale Co 2*p* în compusul GdCo1.8Al0.2 se datorează creșterii distanțelor interatomice, deoarece parametrul de rețea este mai mare decât pentru ceilalți compuși GdCo1.8A0.2 investigați.

## 5.4. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x*

## *5.4.1. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-xNix*

Magnetizările măsurate în funcție de temperatură, în câmpul magnetic aplicat de 0.05T sunt prezentate în **Figura 5.9** și indică faptul că toți compușii preparați suferă o tranziție de la starea paramagnetică la starea ordonată magnetic. Temperaturile Curie au fost calculate ca valoarea minimă a derivatei de ordinul întâi δM/δT în funcție de temperatură și reprezentate grafic în interiorul **Figurii 5.9**. Pe măsură ce concentrația de Ni crește, temperatura Curie, TC, se reduce semnificativ spre temperatura camerei, așa cum se poate observa în **Tabelul 5.3**. Temperatura Curie este determinată, în principal, de puterea interacțiunii dintre atomii *M-M* care depinde atât de distanțele interatomice, cât și de numărul celor mai apropiați vecini [59]. În cazul nostru înlocuirea Co cu Ni modifică interacțiunea de schimb Co3*d* - Co3*d* (Co3*d* - Ni3*d* sau Ni3*d* - Ni3*d* fiind mai slabe), permițând scăderea TC spre temperatura camerei. Prin urmare, scăderea aproape invers proporțională a temperaturii Curie cu valoarea concentrației de Ni poate fi atribuită diluției magnetice.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 5.9. Dependența de temperatură a magnetizării în câmp magnetic aplicat de 0.05T pentru compușii GdCo2-xNix |

Izotermele de magnetizare înregistrate la 4.2 K sunt reprezentate grafic în **Figura 5.10**. Valori de 4.96 µB/f.u [60], 5 µB/f.u [61] 4.89 µB/f.u [62] au fost raportate anterior pentru valoarea magnetizării la saturație în compusul de bază, GdCo2. Valorile magnetizării la saturație obținute pentru compușii GdCo2-xNix cresc atunci când înlocuirea cobaltului cu nichel este în bună concordanță cu o ordonare de tip ferimagnetic, momentele magnetice ale gadoliniului și cobaltului fiind orientate antiparalel.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 5.10. Izotermele de magnetizare ale compușilor GdCo2-xNix la 4.2 K în câmp magnetic aplicat 10 T. In interior sunt prezentate curbele de hystereză înregistrate la 4.2 K. |

**Tabelul 5.3.** Valorile temperaturii Curie, ale magnetizării la saturație și ale momentelor magnetice individuale pentru compușii GdCo2-xNix. Valoarea de 7.26 µB pentru momentul magnetic al Gd si de -0.29 µB pentru momentul magnetic al Ni au fost extrase din calculele de structuri de benzi (secțiunea 5.2).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| x | Tc  (K) | M0  (µB/f.u.) | mGd (µB/atom) | mNi (µB/atom) | mCo  (µB/atom) |
| 0.2 | 332 | 5.38 | 7.26 | -0.29 | -1.01 |
| 0.25 | 313 | 5.50 | 7.26 | -0.29 | -0.96 |
| 0.3 | 303 | 5.68 | 7.26 | -0.29 | -0.88 |

Înlocuirea Co cu Ni modifică puterea interacțiunilor de schimb 3*d*-3*d*, fiind mai mică în Co 3*d*-Ni 3*d* decât în Co 3*d*-Co 3*d*. Acest lucru explică aproximativ scăderea temperaturii Curie la înlocuirea Co cu Ni. Mai mult, substituția cu Ni scade ușor momentul magnetic Co în compușii GdCo2-xNix. Mecanismele scăderii momentului magnetic de cobalt sunt explicate in detaliu de analiza structurii benzilor (vezi secțiunea 5.2). Este legată în principal de hibridizarea Co-Ni și de umplerea benzilor cu extra-electroni furnizați de Ni care are încă un electron față de Co.

## *5.4.2. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo2-xMnx*

Măsurătorile magnetice pentru GdCo2-xMnx au fost efectuate într-un domeniu larg de temperatură, 4K – 550 K, iar câmpul magnetic aplicat utilizat pentru investigații a fost de până la 12 T. Curbele de magnetizare Zero Field Cooled (ZFC) – Field Cooled (FC), înregistrate sub un câmp magnetic aplicat mi, de 0,05T, sunt reprezentate grafic în funcție de temperatură în **Figura 5.11**, pentru proba GdCo1.8Mn0.2. Separarea curbelor de magnetizare ZFC și FC sub 270 K evidențiază un comportament de tip sticla de spin, care ar putea fi explicată prin existența unei distribuții aleatorii a ionilor magnetici sau a anizotropiei magnetocristaline care este legată de mărimea coercitivității la temperatură scăzută.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 5.11. Curbele Zero Field Cooled (ZFC) – Field Cooled (FC) pentru proba GdCo1.8Mn0.2 | Figura 5.12. Derivata de ordinul întâi a magnetizării în funcție de temperatura pentru compușii GdCo2-xMnx |

Dependențele de temperatură ale magnetizărilor pentru probele cu *x* = 0.1 și *x* = 0.3 au fost înregistrate și în câmp magnetic aplicat mic de 0.05 T, în scopul obținerii temperaturilor Curie. Astfel, prima derivată a magnetizării în funcție de temperatură a fost calculată și reprezentată grafic în **Figura 5.12**. S-a observat o creștere a temperaturilor de tranziție cu conținutul de mangan de la 436 K pentru *x* = 0.1 la 479 K pentru *x* = 0.3, listate în **Tabelul 5.4**.

Probele investigate au fost supuse la un câmp magnetic de 12 T pentru a înregistra izotermele de magnetizare la o temperatură de 4 K. Se observă o tendință descendentă a magnetizării la saturație întrucât conținutul de mangan este mai mare, 4.89 µB/f.u. pentru *x* = 0.1, 4.51 µB /f.u. pentru *x* = 0.2 și 4.22 µB/f.u. pentru x = 0.3. Acest comportament este specific sistemele ordonate ferimagnetic cu o orientare antiparalelă a momentelor magnetice ale atomilor de Gd și de Co/Mn. Având în vedere acest lucru și rezultatele obținute din calculele structurii benzii care au stabilit o valoare de 7.29 µB/atom pentru momentul magnetic de gadoliniu și 2.86 µB/atom pentru momentul magnetic al manganului (vezi **Tabelul 5.**2) am calculat momentele magnetice pentru atomii de cobalt. Rezultatele sunt enumerate în **Tabelul 5.4** și arată o creștere a momentului magnetic de cobalt cu conținutul de mangan, de la 1.11 µB/at. pentru *x* = 0.1 până la 1.30 µB/at. pentru *x* = 0.3.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 5.13. Izotermele de magnetizare măsurate în câmp magnetic extern de 12 T la temperatura de 4 K |

**Tabelul 5.4.** Temperaturile Curie pentru GdCo2-xMnx, magnetizarea la saturație la 4K, momentele magnetice raportate ale Gd și ale Mn, momentele magnetice calculate pentru atomii de Co

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| x | Tc(K) | Ms (µB/f.u.) | mGd  (µB/atom) | mMn  (µB/atom) | mCo  (µB/atom) |
| 0.1 | 436 | 4.89 | 7.29 | -2.86 | -1.11 |
| 0.2 | 452 | 4.51 | 7.29 | -2.86 | -1.22 |
| 0.3 | 479 | 4.22 | 7.29 | -2.86 | -1.30 |

## *5.4.1. Proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici GdCo1.8Cu0.2 și GdCo1.8Al0.2*

Dependența de temperatură a magnetizării într-un câmp magnetic aplicat de 0.05 T a fost înregistrată pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 pentru a calcula temperatura de tranziție. Temperaturile Curie au fost determinate ca valori minime ale derivatei de orinul întâi a magnetizării în funcție de temperatură, reprezentate grafic în **figura 5.14**. Valorile obţinute au fost de 378 K pentru proba dopată cu cupru şi 382 K pentru cea dopată cu aluminiu, foarte apropiate unele de altele.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Figura 5.14. Magnetizare versus temperatură și derivata de orinul întâi a magnetizării în funcție de temperatură (interior) pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 | Figura 5.15. Izotermele de magnetizare la 4 K pentru GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 |

Din izotermele de magnetizare măsurate la 4 K în câmpul magnetic aplicat până la 8 T, s-a calculat magnetizarea la saturație. Magnetizările la saturație au valori foarte apropiate, 5.75 µB/f.u pentru proba de cupru și 5.78 µB/f.u pentru proba cu aluminiu. Prin urmare, folosind momentul magnetic obținut din calculele noastre de structurii de benzi 7.29 µB/atom pentru Gd, 0.2 µB/atom pentru Cu și 0.3 µB/atom pentru Al și luând în considerare o aliniere antiparalelă a momentele magnetice Gd și Co/Cu și Al, momentul magnetic pecobalt a fost estimat la 0.83 µB/atom pentru proba dopată cu cupru și 0.81 µB/atom pentru proba dopată cu aluminiu. Scăderea momentului magnetic a Co în comparație cu proba nedopată poate fi explicată prin slăbirea interacțiunilor de schimb 3*d*-3*d* datorită înlocuirii cu atomii de Cu sau Al aproape nemagnetici.

## 5.5. Efectul mgnetocaloric al compușilor intermetalici GdCo2-*x*A*x*

## *5.5.1. Efectul magnetocaloric al compușilor intermetalici GdCo2-xNix*

Variația entropiei magnetice a fost calculată pe baza izotermelor de magnetizare măsurate între 280 K și 380 K, cu un pas de 5 K, în câmpul magnetic extern 0-2 T și respectiv 0-4 T și reprezentate grafic în funcție de temperatură în Figura 5.16. Înlocuirea Co cu Ni determină o creștere foarte mică a valorilor variției entropiei maxime, așa cum este prezentat în **Tabelul 5.5**. Cu toate acestea, vârfurile │ΔSm│ sunt mai largi, ceea ce este obligatoriu pentru un material refrigerant bun.

|  |
| --- |
|  |
| Figura 5.16. Dependența de temperatură a variației entropei magnetice pentru GdCo2-xNix |

Eficiența refrigerării magnetice a fost evaluată prin calcularea puterii relative de răcire (RCP) pentru toate probele investigate, valori mai mari corespunzând unor materiale magnetocalorice mai bune [58]. Valorile RCP(ΔS), prezentate în **Tabelul 5.5**, sunt destul de mari, indicând faptul că materialele ar putea fi utilizate pentru aplicațiile de refrigerare magnetică. Pentru aplicațiile tehnice este recomandată să se utilizeze un alt parametru caracteristic, legat de variația câmpului extern, și anume puterea specifică de răcire renormalizată, RCP(∆S)/∆B (**Tabelul 5.5**) [63]. Pentru probele noastre, valorile RCP(∆S)/∆B descresc lent atunci când concentrația de Ni crește, dar nu depind semnificativ de modificarea câmpului magnetic aplicat. Scăderea valorilor RCP(∆S)/∆B cu creșterea concentrației de Ni ar putea fi atribuită îngustării vârfurilor │ΔSm│.

**Table 5.5.** Parametrii specifici efectului magnetocaloric pentru compușii GdCo2-xNix

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *x* | Tmax (K) | |Δ*SM*|  (J/KgK) | | *δTFWHM*  *(*K) | | *RCP*(*S*)  (J/kg) | | *RCP*(Δ*S*)/ΔB (J/kgT) | |
| ΔB=4T | ΔB=2T | ΔB=4T | ΔB=2T | ΔB=4T | ΔB=2T | ΔB=4T | ΔB=2T |
| 0.2 | 330 | 3.07 | 1.82 | 71 | 55 | 217.97 | 100.10 | 54.49 | 50.05 |
| 0.25 | 319 | 3.43 | 2.00 | 59 | 46 | 202.37 | 92.00 | 50.59 | 46.00 |
| 0.3 | 304 | 3.07 | 1.84 | 46 | 44 | 141.22 | 80.96 | 35.30 | 40.48 |

## *5.5.2. Efectul magnetocaloric ai compușilor intermetalici GdCo1.8Cu0.2 și GdCo1.8Al0.2*

Variația entropiei magnetice a fost calculată pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2 din izotermele de magnetizare măsurate cu un pas de 5 K în intervalul de temperatură 320 K – 440 K. Valoarea maximă a modificării entropiei magnetice este atinsă la un temperatură foarte apropiată de temperatura de tranziție pentru proba GdCo1.8Cu0.2, fiind de 381 K, în timp ce pentru GdCo1.8Al0.2 proba se atinge la aceeași temperatură cu cea de tranziție, 382 K. După cum se poate observa, │ΔSM│ Vârfurile sunt sensibile la câmpul magnetic aplicat, valoarea maximă a modificărilor entropiei magnetice este în scădere dacă câmpul aplicat este redus de la 4 T la 1 T.

|  |
| --- |
|  |
| Figure 5.17. The temperature dependence of the magnetic entropy change for GdCo1.8Al0.2 (left) and GdCo1.8Cu0.2 (right) in an external magnetic field of 1 T, 2 T, 3 T and 4 T. |

Prin înlocuirea Co cu Cu sau Al nu se produce o modificare semnificativă a valorii maxime a variației entropiei magnetice, vezi **Tabelul 5.6**. Valorile obținute pentru RCP normalizat la câmpul magnetic aplicat sunt apropiate una de alta pentru ambii compuși investigați, făcându-i candidați potriviți pentru materialele magnetice refrigerante.

**Tabelul 5.6.** Valoarea maximă a temperaturii, valoarea maximă a variației entropiei magnetice, parametrii RCP(S) și RCP(S)/ΔB pentru compușii GdCo1.8Al0.2 și GdCo1.8Cu0.2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A | Tmx  (K) | |ΔSM|  (J/KgK) | | δTFWHM  (K) | | RCP(S)  (J/kg) | | RCP(S)/ΔB (J/kgT) | |
|  |  | *ΔB=2T* | *ΔB=4T* | *ΔB=2T* | *ΔB=4T* | *ΔB=2T* | *ΔB=4T* | *ΔB=2T* | *ΔB=4T* |
| *Cu* | 381 | 1.64 | 2.71 | 45 | 66 | 73.8 | 178.86 | 36.9 | 44.71 |
| *Al* | 382 | 1.76 | 2.89 | 48 | 82 | 84.48 | 236.98 | 42.24 | 59.24 |

# Concluzii

În această lucrare am reușit să evidențiem unele proprietăți fizice ale compușilor intermetalici de tip RM2 cu structură cubică, în plus față de cercetările existente asupra acestei clase de compuși. Tehnica de topire cu arc a fost utilizată pentru prepararea sistemelor Ce1-*x*Y*x*Fe2, Gd1-*x*Ce*x*Co2, GdCo2-*x*A*x* (*A*=Ni, Cu, Al) și tehnica de inducție pentru sistemele GdCo2-*x*A*x* (A = Mn), folosind elemente de pornire de înaltă puritate,iar proprietățile structurale au fost investigate prin măsurători de difracție de raze X. Concentrația de dopant a fost aleasă pentru a ajusta temperatura de tranziție cât mai aproape de temperatura camerei. Pentru a obține o înțelegere profundă a proprietăților fizice ale metalului de tranziție, au fost combinate diferite instrumente de analiză: măsurători magnetice, spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS) și calcule ale structurii benzii. A fost efectuată o evaluare completă a efectului magnetocaloric pentru a verifica posibilitatea utilizării sistemelor investigate în domeniul refrigerării magnetice.

Din analiza cristalografică a compușilor Ce1-*x*Y*x*Fe2 cu *x*≤0.25 reiese că probele prezintă o structură cubică de tipul MgCu2, fiind monofazice. Calculele structurii de benzi arată o cuplare antiferomagnetică a momentelor magnetice ale Fe cu cele ale Ce/Y. Momentele magnetice calculate pentru atomii de Fe sunt în bună concordanță cu cele experimentale. Măsurătorile magnetice indică faptul că probele sunt ordonate ferimagnetic cu o tranziție de fază magnetică de ordinul doi și o creștere aproximativ liniară a temperaturii Curie cu concentrația de Y. S-a obținut un efect magnetocaloric moderat pentru toate probele, cu valoarea maximă a variației entropiei magnetice situată la temperaturi apropiate de cele de tranziție magnetică. Având în vedere posibilitatea de a regla temperatura de tranziție și efectul magnetocaloric în jurul temperaturii camerei, împreună cu valorile RCP(S) ridicate, curbele largi ale variației entropiei magnetice și absența histerezei magnetice, putem concluziona că aceste materiale sunt candidați promițători pentru dispozitive de refrigerare magnetică..

Compușii cu structură cubică Gd1-*x*Ce*x*Co2 (*x* = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,75, 0,8 și 0,9) au fost preparați cu succes, analiza structurii indicând că toate probele sunt monofazice. Spectrele XPS la nivelul de bază înregistrate arată că ionii de Ce sunt în stare de valență intermediară și că momentele magnetice ale atomilor de Co au aproape aceeași mărime în toți compușii, dar au valori mai mici decât în metalul Co pur. Spectrele XPS ale benzii de valență ale compușilor Gd1-*x*Ce*x*Co2 sunt în principal rezultatul suprapunerii stărilor 3*d* ale Co, 5*d* ale Ce și 4*f* ale Ce, influențate de hibridizările 3*d*–5*d* și 3*d*–4*f*. Din măsurătorile magnetice rezultă că compușii Gd1-xCexCo2 investigați sunt ordonați ferimagnetic, cu o aliniere antiparalelă între momentele Gd și Co. Temperatura Curie și momentele magnetice ale atomilor de Co au fost determinate observând o tendință descendentă pentru ambele, pe măsură ce concentrația de Ce crește. Aceste comportamente au fost atribuite modificărilor în vecinătatea atomilor de Co prin substituirea lui Gd cu Ce care modifică contribuțiile asociate cu hibridizarea R 5*d*–M 3*d* și în final momentul magnetic al cobaltului. Forma largă și aproape simetrică a variației entropiei magnetice, vârfurile ΔSM(T), subliniază faptul că compușii prezintă o tranziție de fază magnetică de ordinul doi. Puterea de răcire relativă (RCP) și puterea de răcire normalizată la câmpul magnetic aplicat (RCP/ΔS) au fost calculate pentru a evalua eficiența răcirii magnetice.

Compușii GdCo2-*x*A*x* (*A* = Ni, Mn, Cu și Al) posedă structură cubică de tip MgCu2. Calculele structurii de benzi pentru acești compuși confirmă foarte bine momentele magnetice totale per unitate de formulă obținute experimental. Mai mult, au fost calculate momentele magnetice medii pentru atomii de Gd, Co, Ni, Mn, Cu și Al. Măsurătorile XPS pentru compușii GdCo2-*x*A*x* nu au arătat nicio schimbare semnificativă a energiei de legătură a nivelurilor de bază Co investigate codată cu modificarea elementului dopant, așa cum era de așteptat, având în vedere că parametrul rețelei și, prin urmare, distanța dintre atomi au valori apropiate. Pentru toate probele investigate, spectrele de nivel de bază Co 3s ne oferă dovezi directe ale momentelor magnetice locale pe site-urile Co și se poate estima un moment magnetic mediu, valorile obținute fiind în acord foarte bun cu valorile obținute din calculele de structuri de benzi și măsurători magnetice. Din spectrele la nivel de bază Mn 3s s-a obținut o valoare aproximativă a momentului magnetic pe atomul de mangan. Măsurătorile magnetice arată că toate probele sunt ordonate ferimagnetic. Mai mult, curbele Arrott, dependența de temperatură a coeficienților Landau și formele variației entropiei magnetice confirmă prezența unei tranziții de fază magnetică de ordinul doi. Parametrii puterea de răcire relativă calculată, RCP(S), puterea de răcire relativă normalizată la câmpul magnetic aplicat, RCP(∆S)/∆B și TEC arată că acești compuși ar putea fi candidați promițători pentru aplicații în aparate frigorifice magnetice.

**Bibliografie**

1. J.M.D. Coey, *Novel Permanent Magnetic Materials. Phys. Scr.*, T39, 21–28, 1991; J.M.D. Coey, *Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering*, 6, 119–131, 2020.
2. Y. Zhang, Review of the structural, magnetic and magnetocaloric properties in ternary rare earth RE2T2X type intermetallic compounds*. J. Alloys Compd.*, 787, 1173–1186, 2019.
3. Y. Wang, D. Guo, B. Wu, S. Geng, Y. Zhang, Magnetocaloric effect and refrigeration performance in RE60Co20Ni20 (RE = Ho and Er) amorphous ribbons. *J. Magn. Magn. Mater.*, 498, 166179, 2020.
4. L. Li, M. Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration. *J. Alloys Compd.*, 823, 153810, 2020.
5. A. Brown, J.M. Westbrook, *Formation Technique*, 1967
6. H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J.Appl. Cryst.,* 2, 65, 1969
7. M. Cardona L. Ley (editors), *Photoemission in Solids I*, Topics in Applied Physics vol. 26, Berlin: Springer, 1978
8. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1995.
9. B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009 .
10. J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006 .
11. J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands - IV. The atomic representation. *Proc. R. Soc. Lond.*, 285, 542- 560, 1965.
12. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner. *Phys. Rev. B*, 44, 943-954, 1991.
13. E. Burzo, Magnetic and crystallographic properties of rare-earth-- and yttrium--iron laves phases. *Z. Angew. Physik* 32, 127, 1971.
14. K. H. J. Buschow and R. P. van Stapele, Magnetic properties of the intermetallic compounds RFe2. *J. de Physique Colloques,* 32, C 1-672, 1971 .
15. H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, Magnetism in rare earth-3d intermetallics. *J. Magn. Magn. Mater.*, 8, l, 1978.
16. F. Grandjean, G. D. Waddill, T. R. Cummins, D. P. Moore, G.J. Long and K. H.J. Buschow, A cerium M-edge X-ray absorption study of the CeM2 compounds, where M is Mg, Al, Fe, Co, Ni, Ru and Rh. *Solid State Commun.* 108, 593, 1998 .
17. O. Eriksson, L. Nordstrom, M. S. S. Brooks and B. Johansson, 4f-Band Magnetism in CeFe2. *Phys. Rev. Lett.* 60**,** 2523, 1988 .
18. S. J. Kennedy and B. R. Coles, The magnetic phases of pseudobinary Ce(Fe1-xMx)2 intermetallic compounds; M=Al, Co, Ru. *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 1213, 1990 .
19. L. Paolasini, P. Dervenagas, P. Vulliet, J-P Sanchez, G.H. Lander, A. Hiess, A. Panchula and P. Canfield, Magnetic response function of the itinerant ferromagnet CeFe2. *Phys. Rev. B,* 58, 12117, 1998.
20. T. Fujiwara, H. Fujii, Y. Ishii, S. Koiwai, M. Kosaka, Y. Uwatoko, M. Nishi and K. Kakurai, Evidence of the anisotropically developed antiferromagnetic spin fluctuation in CeFe2 under high pressures, *Physica B*, 312–313, 336, 2002.
21. L. Paolasini, B. Ouladdiaf, N. Bernhoeft, J.-P. Sanchez, P. Vulliet, G.H. Lander, and P. Canfield, Magnetic Ground State of Pure and Doped CeFe2, *Phys. Rev. Lett.* 90, 057201, 2003 .
22. Tang C C, Chen D F, Li Y X, Wu G H, K. C. Jia and W. S. Zhan, Magnetic properties in Laves phase CexDy1−xFe2 intermetallics. *J. Appl. Phys.,* 82, 4424, 1997 .
23. C. C. Tang, W. S. Zhan, D. F. Chen, Y. X. Li, J. Du, B. G. Shen and G. H. Wu, Anomalous magnetic properties of cerium ions in the compounds CexR1-xFe2 (R = Tb, Dy). *J. Phys.: Condens. Matter,* 10, 2797, 1998 .
24. C. C. Tang, Y. X. Li, J. Du, G. H. Wu and W. S. Zhan Effects of rare-earth substitution in CeFe2: mixed-valence and magnetic properties. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 2027, 1999 .
25. E. Burzo, H. R. Kirchmayr, A. Chelkovski, *Landolt Börnstein Handbuch*, vol. 192, Springer Verlag, 1990.
26. W. J. Feng, M. Gao, H. Zhang and Y. He, Structure, Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Dy-Doped CeFe2 Alloys. *Advanced Materials Research,* 700, 75, 2013 .
27. X. J. Wu, W. J. Feng, X. S. Sun, H. Chen and M. Gao, Reversible magnetocaloric effects and critical behaviors in Ce1-*x*Pr*x*Fe2 *Physica B,* 517 42, 2017 .
28. S. F. da Cunha, A. P. Guimaraes and F. P. Livi, Magnetic properties of the pseudo-binary intermetallic compounds (CexY1−x) Fe2. *J. Phys. Chem. Solids* 41, 761, 1980 .
29. N. H. Duc and T. D. Hien, Magnetic properties of (Ce,R)(Fe,Al)2 compounds. *J. Magn. Magn. Mater.,* 140-144, 1113, 1995.
30. J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, 192, 55–69, 1993 .
31. G. Souca, R. Dudric, P. Vlaic, R. Tetean, Effects of Y doping on the magnetic properties and magnetocaloric effect of CeFe2*. Materials Research Express*, vol. 6, 106122, 2019.
32. O. K. Andersen, Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* 12 3060, 1975.
33. O. K. Andersen and O. Jepsen, Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571, 1984.
34. S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.,* 58, 1200, 1980.
35. P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B,* 49 16223, 1994 .
36. H. R. Kirchmayr, C. A. Poldy, R. Groessinger, R. Haferl, G. Hilscher, W. Steiner and G. Wiesinger *Magnetic properties of intermetallic compounds of rare earth metals* *(Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2** 55*)* (North-Holland Publishing Company)1979.
37. J. G. M. Armitage, T. Dumelow, P. C. Riedi and J. S. Abell The magnetic moment at the yttrium site in Y-Fe compounds: pressure dependence of the magnetisation and hyperfine field. *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 3987, 1989.
38. K. W. Zhou, Y. H. Zhuang, J. Q. Li, J. Q. Deng and Q. M. Zhu, Magnetocaloric effects in (Gd1−*x*Tb*x*)Co2. *Solid State Commun.*137, 275, 2006 .
39. P.D. Johnson, Y. Liu, Z. Xu, D.J. Huang, Spin Polarized Photoemission Studies of the 3s Core Levels in Fe and Co. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75, 245, 1995 .
40. E. Burzo, Paramagnetic Behavior of Some Rare-Earth Cobalt Compounds. *Phys. Rev. B*, 6, 2882, 1972.
41. E. Burzo, D.P. Lazar, On the cobalt-induced moments in ternary gadolinium-yttrium compounds. *J. Sol. State Chem*., 16, 257, 1976 .
42. E. Burzo, R. Tetean, Z. Sarkozi, L. Chioncel, M. Neumann, Magnetic properties and electronic structures of RCo2−*x*Si*x* (R=Gd, Y) compounds. *J. Alloys Compds*., 323–324, 490, 2001 .
43. T. F. Smith, H. L. Luo, M. B. Maple, I. R. Harris, Superconductivity and magnetic susceptibility studies of the cubic Laves phase alloys CeRu2-XCox. *J. Phys. F*, 1, 896, 1971 .
44. L. Pauling, The Nature of the Interatomic Forces in Metals. Phys. Rev., 54, 899, 1938.
45. R. Dudric, G. Souca, K. Kuepper, and R. Tetean, XPS on Gd1-xCexCo2 Intermetallic Compounds, *Phys. Stat. Sol. B,* 256, 2, 1800320, 2018.
46. O. Gunnarsson and K. Schönhammer*, Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*,Vol 10,Elsevier*,* Amsterdam, Holland 1987.
47. J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, I. Lindau, Electronic structure of cerium and light rare-earth intermetallics. *Adv. Phys.*,35, 275, 1986.
48. L. Braicovich, N. B. Brookes, C. Dallera, M. Salvietti, G. L. Olcese, High-energy Ce-3d photoemission: Bulk properties of CeM2 (M=Fe, Co, Ni) and Ce7Ni3. *Phys. Rev. B*,56, 15047, 1997.
49. J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zołnierek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Electronic structure of Ce and its intermetallic compounds.  *Phys. Rev. B*,27, 7330, 1983.
50. Y. Baer, Ch. Zürcher, Electronic Structure of CeN Studied by X-Ray-Photoemission Spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 39, 956, 1977.
51. A. Popescu, O. Isnard, R. Dudric, M. Coldea, X-ray photoelectron spectroscopy and magnetic properties of Ce2Co15Mn3 compound. *J Alloys Compds.*, 535, 10, 2012.
52. R. Dudric, A. Popescu, O. Isnard, M. Coldea, X-ray photoelectron spectroscopy and magnetic properties of CeCo7Mn5 and CeCo8Mn4 isostructural ThMn12 type compounds. *Intermetallics*,38, 150, 2013.
53. D. G. Van Campen, L. E. Klebanoff*,* Spin-resolved and high-energy-resolution XPS studies of the 3s and 2s levels of metallic cobalt. *Phys. Rev. B*,49, 2040, 1994.
54. G. Chiaia, P. Vavassori, L. Dub, L. Braicovich, M. Qvarford, I. Lindau, Surface electronic structure of CeCo2, CeRh2 and CeRh3 probed by valence band resonant photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 331-333, 1229, 1995.
55. H. Ohta, M. Sumikawa, K. Kita, M. Motokawa, T. Seixas, M. Machado da Silva, Submillimeter wave ESR and magnetization measurements of Ce*x*Gd1-*x*Co2. *Physica B*, 216, 341, 1996.
56. K. Binder and A. P. Young, Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys*, 58, 801, 1986.
57. E. Burzo, Crystallographic, magnetic, and EPR studies of rare-earth and yttrium-cobalt laves phases. *Int.J.Magn.* 3, 161, 1972.
58. D. Givord, R. Lemaire, Magnetic Transition and Anomalous Thermal Expansion in R2Fe17 Compounds. *IEEE Trans. Magn.* 10, 109–113, 1974 .
59. K. Fujiwara, K. Ichinose, A. Tsujimura, The Magnetic Properties of GdCo2 Compound and Its Hydrides. *J. Phys. Soc. Japan.,* 56, 2149–2152, 1987.
60. T. Kaneko, K. Marumo, S. Miura, G. Kido, S. Abe, H. Yoshida, K. Kamigaki, Y. Nakagawa, High-field susceptibility of pseudobinary compounds Gd(Co1-xNix)2. *Phys. B+C,* 149, 334–339, 1988 .
61. K. N. R.Taylor, Intermetallic rare-earth compounds. *Advances in Physics*, 20(87), 551–660, 1971 .
62. V. I. Gavrilenko, R. Q. Wu, Magnetostriction and magnetism of rare earth intermetallic compounds: First principle study. *J. Appl. Phys.* 89, 7320–7322, 2001 .
63. W. Zhong, W. Chen, W. Ding, N. Zhang, Y. Du, Q. Yan, Magnetocaloric properties of Na-substituted perovskite-type manganese oxides. *Solid State Commun.*, 106, 55–58, 1998 .